

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-337408
(43)Date of publication of application : 06.12.1994

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333
// C08G 59/42

(21)Application number : 05-128863

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 31.05.1993

(72)Inventor : AOKI YUTAKA
YAMAGUCHI YOSHIO
SHIMADA KATSUMI

(54) TRANSPARENT RESIN SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly productive, lightweight and heat resistant resin substrate by constituting it of a curing body obtained by curing an epoxy resin composition containing epoxy resin, an acid anhydride type curing agent, alcohol and curing catalyst.

CONSTITUTION: A transparent resin substrate for this liquid crystal element is obtained by curing an epoxy resin composition containing epoxy resin, an acid anhydride type curing agent, alcohol and curing catalyst. Here, alicyclic epoxy resin or multifunctional epoxy resin is preferable as the epoxy resin, and the resin having epoxy equivalency of 100-1000 and a softening point equal to or lower than 120° C is used. Colorless or light yellow acid anhydride such as hexahydro phthalic anhydride is preferable as the acid anhydride type curing agent, and it is blended within a range of 0.5-1.3 equivalency to 1 equivalency of the epoxy resin. Polyhydric alcohol, for example, glycerin is preferable as the alcohol, and tertiary amine, fourth-class ammonium salt, an imidazole compound, a boron compound and the like are cited as the curing catalyst.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1]Transparent resin boards for liquid crystal display elements which consist of a cured body produced by hardening an epoxy resin composition containing the following (A) – (D) ingredient.

- (A) An epoxy resin.
- (B) An acid anhydride system hardening agent.
- (C) Alcohol.
- (D) A curing catalyst.

[Claim 2]The transparent resin boards for liquid crystal display elements according to claim 1 whose alcohol is polyhydric alcohol.

[Claim 3]The transparent resin boards for liquid crystal display elements according to claim 1 whose alcohol is glycerin.

[Claim 4]claim 1 chosen from cycloaliphatic epoxy resin and triglycidyl isocyanurate as an epoxy resin using a kind at least – claim 3 -- transparent resin boards for liquid crystal display elements of any or a statement.

[Claim 5]Transparent resin boards for liquid crystal display elements whose glass transition point Tg is not less than 150 ** and whose light transmittance is not less than 80%.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application]Elevated-temperature fast hardening is possible for this invention, namely, it relates to the transparent resin boards for liquid crystal display elements produced by hardening the epoxy resin composition in which elevated-temperature hardening gives the achievement possibility of and a transparent hardened material for a short time.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since heat resistance, chemical resistance, surface hardness, optical isotropy, low water absorption property, etc. are required of the transparent substrate for liquid crystal display elements, the glass substrate is used conventionally. However, glass breaks easily and has the fault that it is heavy. In order to improve this fault, lightweight transparent resin boards are proposed with a thin shape, but even if it uses the conventional transparent resin boards, it has the fault that it is intolerable, in the heat atmosphere in the ITO electrode film vacuum evaporation in a liquid crystal display element manufacturing process. Therefore, the transparent resin boards which are excellent in heat resistance are demanded strongly.

[0003]Transparent resin boards are proposed by JP,63-144041,A, JP,2-169620,A, and JP,3-161716,A, for example.

[0004]However, such an epoxy resin board has the weak intensity of hardening resin, even if the point of heat resistance improves. Therefore, in order to obtain sufficient mechanical strength, the thickness of an epoxy resin board is required 0.5 mm or more, and is not preferred for slimming down of a liquid crystal display element, and a weight saving. It also has the fault of being easy to produce yellowing by heat.

[0005]When elevated-temperature hardening (not less than about 130 ***) of the epoxy resin is carried out using an acid anhydride system hardening agent, it has the fault that the appearance and physical properties of the resin substrate for liquid crystal display elements which are acquired by CO₂ occurring fall remarkably.

[0006]Therefore, in order to obtain the water-white resin substrate for liquid crystal display elements using an acid anhydride system hardening agent, it is necessary to harden at low temperature comparatively, and a long time is required. Therefore, when manufacturing a product using the resin substrate for liquid crystal display elements, there is a problem that productivity is low.

[0007]Then, even if it carries out elevated-temperature hardening using an acid anhydride system hardening agent, to obtain the resin substrate for liquid crystal display elements for a short time is desired, without CO₂ occurring.

[0008]This invention was made in view of such a situation, and is a high throughput.

It is lightweight and offer of the existing heat-resistant transparent resin boards for liquid crystal display elements is set as the purpose.

[0009]

[Means for Solving the Problem]In order to attain the above-mentioned purpose, transparent resin boards for liquid crystal display elements of this invention are obtained by hardening an epoxy resin composition containing the following (A) - (D) ingredient.

- (A) Epoxy resin.
- (B) Acid anhydride system hardening agent.
- (C) Alcohol.

(D) Curing catalyst.

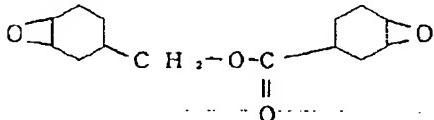
[0010](A) Especially as an epoxy resin of an ingredient, although bisphenol type epoxy resin, novolak type epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, or a polyfunctional epoxy resin is not limited, cycloaliphatic epoxy resin or a polyfunctional epoxy resin is preferred. As for the above-mentioned epoxy resin, the weight per epoxy equivalents 100–1000 and a thing of 120 ** or less of softening temperatures are usually generally used.

[0011]The above-mentioned epoxy resin may use two or more sorts together. For example, when using together triglycidyl isocyanurate and cycloaliphatic epoxy resin, the mixing ratio in particular is not limited, but 95 / 5 – 5/95 are preferred at a polymerization rate.

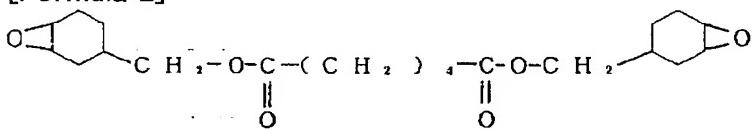
[0012]As the above-mentioned cycloaliphatic epoxy resin, it is the following structural formula. [-izing 1] –[-izing 7] As a polyfunctional epoxy resin, it is triglycidyl isocyanurate. [The-izing 8] is mentioned. It is especially as cycloaliphatic epoxy resin. [The-izing 1] is preferred.

[0013]

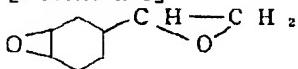
[Formula 1]



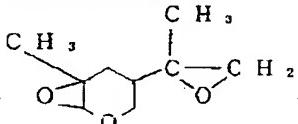
[Formula 2]



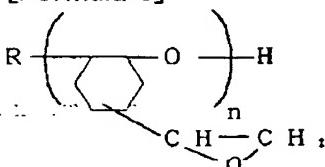
[Formula 3]



[Formula 4]

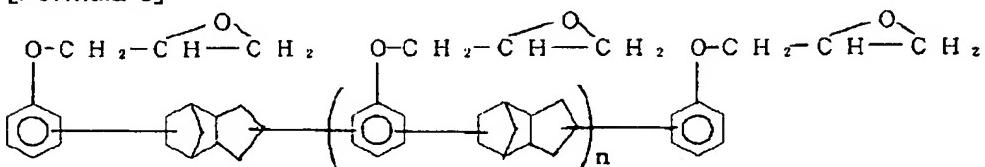


[Formula 5]



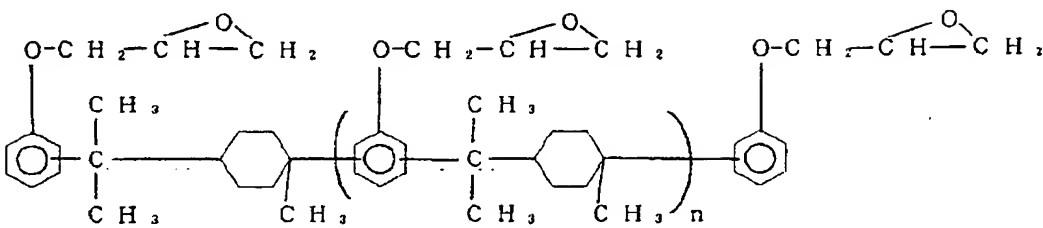
R はアルキル基またはトリメチロール
プロパン残基。
n は 1 ~ 20 の整数。

[Formula 6]



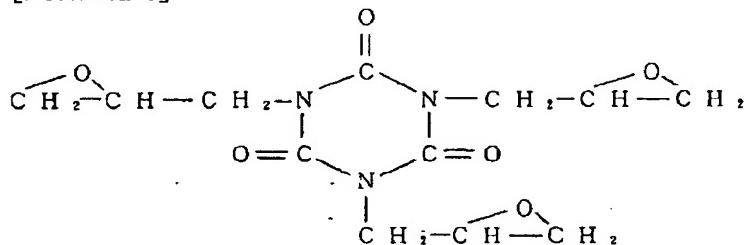
n は 0 ~ 5 の整数。

[Formula 7]



n は 0 ~ 5 の 整 数。

[Formula-8]



[0014](B) As a hardening agent of an acid anhydride system of an ingredient, the acid anhydride of colorlessness, such as hexahydro phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, methylhexahydrophthalic anhydride, and methyl cyclohexene-dicarboxylic anhydride, thru/or light yellow is mentioned preferably. As others, phthalic anhydride, 3 and 6 and methylene tetrahydro phthalic anhydride, a succinic anhydride, a maleic anhydride, etc. are mentioned. As for the loadings of an acid anhydride system hardening agent, it is preferred to set it as the range of 0.5~1.3 Eq to 1 Eq of the above-mentioned epoxy resin.

[0015]As alcohol of the above-mentioned (C) ingredient, polyhydric alcohol more than monovalence or bivalence may be especially sufficient, and it does not limit. As monohydric alcohol, for example, methyl alcohol, ethyl alcohol, As dihydric alcohol, such as propyl alcohol, butyl alcohol, phenol, benzyl alcohol, and allyl alcohol, Ethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, hydroquinone, catechol, resorcinol, etc. are mentioned for glycerin, pyrogallol, pentitol, hexit, etc. as polyhydric alcohol more than tervalence. In particular, polyhydric alcohol, for example, glycerin, is preferred.

[0016]32~200 are preferred for the range of a molecular weight of the above-mentioned alcohol: As for an addition of alcohol, 0.1 to 10 % of the weight is preferred to a total amount of an epoxy resin, an acid anhydride system hardening agent, and a curing catalyst, and its 0.5 to 5 % of the weight is especially preferred.

[0017](D) As a curing catalyst of an ingredient, the third class amine, quarternary ammonium salt, an imidazole compound, a boron compound, the Lynn system compound, etc. are mentioned.

[0018]As the third class amine, specifically Triethanolamine, tetramethyl hexadiamine, Triethylenediamine, dimethylaniline, dimethylamino ethanol, Diethylamino-ethanol, 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl)-phenol, N,N and -dimethylpiperazine, pyridine, picoline, the 1,8-diaza-bicyclo (5, 4, 0) undecene 7, benzylidimethylamine, 2-(dimethylamino) methyl phenol, etc. are mentioned.

[0019]As quarternary ammonium salt, dodecyl trimethylammonium chloride, Sept Iles trimethylammonium chloride, benzylidimethyltetradecyl ammoniumchloride, stearyl trimethylammonium chloride, etc. are mentioned.

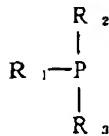
[0020]As an imidazole compound, 2-methylimidazole, 2-undecylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-ethylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-undecylimidazole, etc. are mentioned.

[0021]As a boron compound, tetraphenylboron salts, for example, triethyleneamine tetraphenyl borate, N-methylmorpholine tetraphenyl borate, etc. are mentioned.

[0022]As a Lynn system compound, alkylphosphine, phosphine oxide, and phosphonium salt are mentioned.

[0023]As alkylphosphine, it is a general formula. It is shown by [the-izing 9].

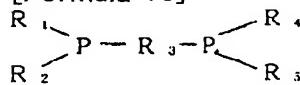
[Formula 9]



(但し、式中 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 16 の 1 個の炭化水素基を表す。)

Specifically Triethylphosphine, tri-n-propylphosphine, Tri-n-butyl phosphine, tri-n-hexylphosphine, tri-n-octylphosphine, tri-cyclohexyl phosphine, tribenzylphosphine, triphenyl phosphine, tri-p-tolyl phosphine, etc. are mentioned. Or a general formula It is shown by [the-izing 10].

[Formula 10]

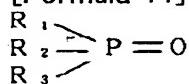


(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 16 の 1 個の炭化水素基を表す。)

Specifically, hydroxyalkyl phosphines, such as screw diphenylphospino ethane, screw diphenylphospino butane, or tris(3-hydroxypropyl) phosphine, etc. are mentioned.

[0024]As phosphine oxide, it is a general formula. It is shown by [the-izing 11].

[Formula 11]

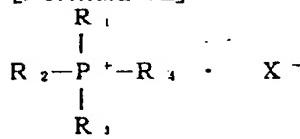


(但し、式中 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 16 の 1 個の炭化水素基を表す。)

Specifically Triethyl phosphine oxide, tri-n-propyl phosphine oxide, Tri-n-butyl phosphine oxide, tri-n-hexyl phosphine oxide, Hydroxyalkyl phosphine oxide, such as tri-n-octyl phosphine oxide, triphenyl phosphine oxide, or tris (3-hydroxypropyl) phosphine oxide, etc. are mentioned.

[0025]As phosphonium salt, it is a general formula. It is shown by [the-izing 12].

[Formula 12]



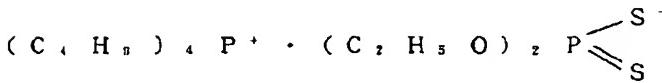
(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 16 の 1 個の炭化水素基を、 X はハロゲン原子、ジアルキルホスホロジチオエート、サルフェートまたはボレートを表す。)

Specifically A tetraethyl ethyl phosphonium star's picture, triethylbenzyl phosphonium chloride, A tetra-n-butyl phosphonium star's picture, tetra-n-butyl phosphonium chloride, Tetra-n-butyl phosphonium iodide, tri-n-butylmethyl phosphonium iodide, A tri-n-butyloctyl phosphonium star's picture, a tri-n-butylhexadecyl phosphonium star's picture, A tri-n-butylallyl phosphonium star's picture, tri-n-butylbenzyl phosphonium chloride, Tetraphenyl phosphonium bromide, tetra-n-butyl phosphonium o,o-diethyl phosphorodithioate, A tri-n-octylethyl phosphonium star's picture, tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate, An ethyltriphenylphosphonium star's picture, tetraphenyl phosphonium tetraphenylborate, or triphenyl phosphonium triphenyl borate is mentioned.

[0026]As other Lynn system curing catalysts, screw diphenylphospino ferrocene and tri-n-butyl phosphine sulfide are mentioned.

[0027]As a Lynn system curing catalyst, preferably, the above-mentioned phosphonium salt is good and it is tetra-n-butyl phosphonium o,o-diethyl phosphorodithioate especially. [The-izing 13] is preferred.

[Formula 13]



[0028] 0.2 to 10 weight section is desirable still more preferred to acid anhydride system hardening agent 100 weight section, and the loadings of the above-mentioned curing catalyst are 0.5 to 4 weight section.

[0029] Although the epoxy resin composition used for this invention is produced by simultaneous combination by a conventional method, (A) – (D) ingredient generally, An additive agent can be suitably blended in the range which does not spoil transparency, such as a color, denaturant, an antitarnish agent, an antiaging agent, a release agent, and a reactant thru/or nonresponsive diluent, if needed other than the above (A) – the (D) ingredient.

[0030] The epoxy resin composition containing above-mentioned (A) – (D) ingredient is hardened, and publicly known forming processes, such as casting, transfer molding, flow casting, injection molding, roll coating, casting, and reaction injection molding (RIM), are mentioned as a method of using as a substrate.

[0031] Since heat resistance is required, transparent resin boards for liquid crystal display can be obtained, when Tg chooses arbitrarily a kind of said epoxy resin, alcohol, an acid anhydride system hardening agent, and curing catalyst and hardens this as a constituent 150 ** so that it may become not less than 180 ** preferably. In this system, since it has sufficient intensity, thickness of a substrate becomes it can be desirable and usable 1 mm or less at less than 0.5 mm. it — a liquid crystal display element -- slimming down -- and a weight saving is carried out.

[0032] In an elevated-temperature shelf test, it was few, and the above-mentioned resin substrate for liquid crystal display elements had the transparent degree of coloring, and it was tough.

[0033] In this invention, the transparency of a substrate is a value defined below. By measurement of a spectrophotometer, light transmittance with a wavelength of 600 nm says not less than 80% preferably not less than 60% in a 0.4-mm-thick substrate.

[0034]

[Effect of the Invention] Since elevated-temperature hardening does not have generating of CO₂, either, is a short time and can obtain a water-white epoxy resin cured body, the resin substrate for liquid crystal display elements of this invention is dramatically excellent in productivity, when manufacturing a product by this cured body. Although it is common to form a transparent conducting film with a conventional method, and to consider it as an electrode substrate as for the transparent-epoxy-resin board obtained by this invention, Image quality equivalent to the case of the conventional glass substrate is obtained, and as compared with the liquid crystal display element of a glass substrate, the liquid crystal display element produced from this electrode substrate is excellent in shock resistance while being able to do about 60% of weight saving. The epoxy resin composition used by this invention can also be used for the coating agent for optics, the adhesives for optics and common adhesives, an OPTO semiconductor device sealing agent besides the resin substrate for liquid crystal display elements, etc. like the above.

[0035]

[Example] Hereafter, this invention is explained using an example.

Examples 1–3 and a comparative example Casting of the constituent of the combination shown in [Table 1] was carried out to the mold, heat curing was performed for 30 minutes at 190 **, and the 0.4-mm-thick transparent resin boards for liquid crystal display elements were obtained. Since the constituent of Examples 1–3 contained alcohol, there is no generating of CO₂ at the time of hardening, and the substrate with beautiful appearance which does not contain air bubbles was obtained, but foaming of CO₂ arose in the comparative example and a substrate was impractical including many air bubbles.

[0036] It was required for at least 3 hours until it needed to make it harden below 120 ** and the hardening reaction was completed in that case, in order to stiffen the constituent of a comparative example, without causing foaming of CO₂.

[0037]

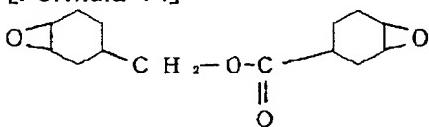
[Table 1]

〔重量部〕	実施例および比較例			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
脂環式エポキシ樹脂	100	100	50	100
トリグリジルイソシアネート			50	
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	120	120	120	120
テトラヒドロブチルホスホニウムヨウロジエチルホスホロジチオエート	1	1	1	1
グリセリン	2		2	
エチレングリコール		2		
Tg (°C)	185	175	185	—
光透過率 (%) 600 nm 厚み 0.4 mm	92	92	93	—

Transparent resin boards from which Examples 1–3 were acquired As shown in [Table 1], since Tg is high, also when vapor-depositing an ITO transparent electrode film, a substrate does not carry out heat modification. Example 1 and Example 3 have a high glass transition temperature (Tg) of a cured body as compared with Example 2. This is because glycerin was used as alcohol.

[0038]As cycloaliphatic epoxy resin in an example, it is shown below. [Theizing 14] was used.

[Formula 14]



Measuring glass transition temperature (Tg) by the heating rate of 2 ** / min with the apparatus for thermomechanical analysis (TMA), light transmittance measured with the spectrophotometer.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-337408

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 2 F 1/1333
// C 0 8 G 59/42

識別記号 500
9017-2K
NHY

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-128863

(22)出願日 平成5年(1993)5月31日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 青木 豊

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 山口 美穂

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 嶋田 克実

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用透明樹脂基板

(57)【要約】

【目的】 酸無水物系硬化剤を用いてエポキシ樹脂を高
温硬化させても、CO₂が発生せず、高生産性であり、
しかも軽量で耐熱性のある液晶表示素子用透明樹脂基板
を提供するものである。

【構成】 この発明の液晶表示素子用透明樹脂基板は、
エポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤、アルコールおよび硬
化触媒を含む構成をとる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(D)成分を含むエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化体よりなる液晶表示素子用透明樹脂基板。

- (A) エポキシ樹脂。
- (B) 酸無水物系硬化剤。
- (C) アルコール。
- (D) 硬化触媒。

【請求項2】 アルコールが多価アルコールである請求項1記載の液晶表示素子用透明樹脂基板。

【請求項3】 アルコールがグリセリンである請求項1記載の液晶表示素子用透明樹脂基板。

【請求項4】 エポキシ樹脂として脂環式エポキシ樹脂およびトリグリシジルイソシアヌレートより選ばれる少なくとも一種を用いる請求項1～請求項3いづれか記載の液晶表示素子用透明樹脂基板。

【請求項5】 ガラス転移点T_gが150°C以上であり光透過率が80%以上ある液晶表示素子用透明樹脂基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温速硬化可能な、すなわち高温硬化が短時間で達成可能、且つ透明硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる液晶表示素子用透明樹脂基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子用透明基板には耐熱性、耐薬品性、表面硬度、光学的等方性および低吸水性などが必要されるため、従来、ガラス基板が用いられている。しかしながら、ガラスは割れやすく、重いという欠点がある。この欠点を改良するため薄型で且つ軽量の透明樹脂基板が提案されているが、従来の透明樹脂基板を用いても液晶表示素子製造工程におけるITO電極膜蒸着での熱雰囲気に耐えがたいという欠点を有している。そのため、耐熱性に優れる透明樹脂基板が強く要望されている。

【0003】 透明樹脂基板は、例えば、特開昭63-144041、特開平2-169620、特開平3-161716に提案されている。

【0004】 しかしながら、このようなエポキシ樹脂基板は耐熱性という点は改善されても硬化樹脂の強度が弱かったりする。従って、十分な機械的強度を得るために、エポキシ樹脂基板の厚みが、0.5mm以上必要であり、液晶表示素子の薄型化、軽量化にとって好ましくない。また熱による黄変が生じやすいといった欠点もある。

【0005】 さらに、酸無水物系硬化剤を用いてエポキ

シ樹脂を高温硬化（約130°C以上）した場合、CO₂が発生し、得られる液晶表示素子用樹脂基板の外観および物性が著しく低下するという欠点を有する。

【0006】 従って、酸無水物系硬化剤を用いて、無色透明の液晶表示素子用樹脂基板を得るためには、比較的低温で硬化する必要があり、長時間要する。そのため、その液晶表示素子用樹脂基板を用いて製品を製造する場合、生産性が低いという問題がある。

【0007】 そこで、酸無水物系硬化剤を用いて高温硬化させても、CO₂が発生せずに、短時間で液晶表示素子用樹脂基板を得ることが望まれている。

【0008】 この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高生産性であり、軽量で耐熱性のある液晶表示素子用透明樹脂基板の提供をその目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、この発明の液晶表示素子用透明樹脂基板は、下記の(A)～(D)成分を含むエポキシ樹脂組成物を硬化して得られる。

- 20 (A) エポキシ樹脂。
- (B) 酸無水物系硬化剤。
- (C) アルコール。
- (D) 硬化触媒。

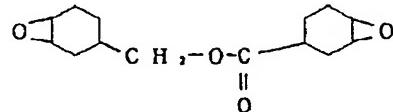
【0010】 (A)成分のエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂または多官能エポキシ樹脂など特に限定しないが、脂環式エポキシ樹脂あるいは多官能エポキシ樹脂が好ましい。上記エポキシ樹脂は一般的に通常、エポキシ当量100～1000、軟化点120°C以下のものが用いられる。

【0011】 上記エポキシ樹脂は、二種以上を併用しても良い。例えば、トリグリシジルイソシアヌレートと脂環式エポキシ樹脂を併用する場合、混合比率は特に限定しないが、重合割合で95/5～5/95が好ましい。

【0012】 上記脂環式エポキシ樹脂としては、下記の構造式【化1】～【化7】、多官能エポキシ樹脂としては、トリグリシジルイソシアヌレート【化8】が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては特に【化1】が好ましい。

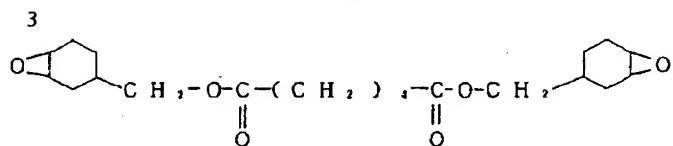
【0013】

【化1】

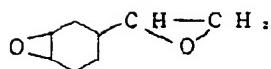


【化2】

(3)

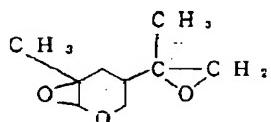


【化3】



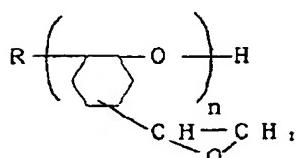
* 【化5】

【化4】



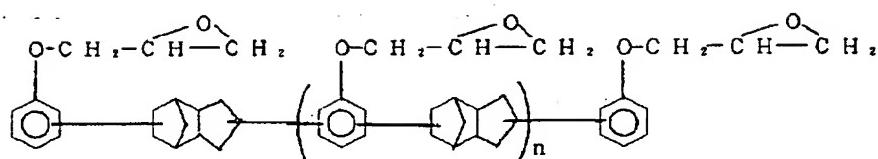
10

*



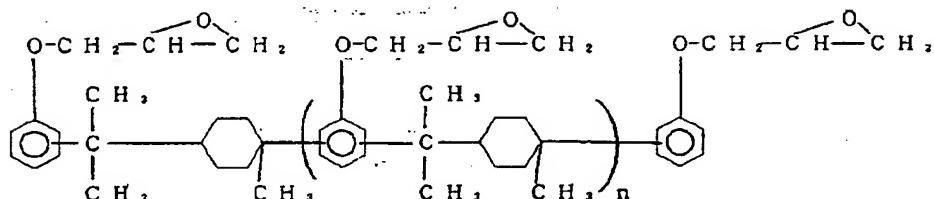
Rはアルキル基またはトリメチロール
プロパン残基。
nは1～20の整数。

【化6】



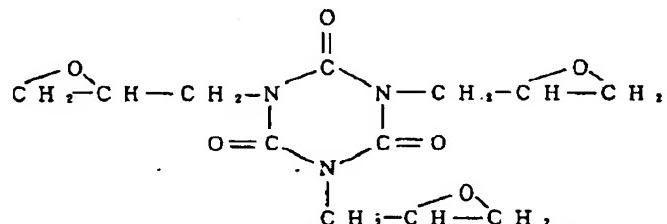
nは0～5の整数。

【化7】



nは0～5の整数。

【化8】



【0014】(B) 成分の酸無水物系の硬化剤としては、好ましくはヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルテトラヒドロ無水フタル酸などの無色ないし淡黄色の酸無水物が挙げられる。その他としては、無水フタル酸、3, 6 エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル

酸、無水コハク酸および無水マレイン酸などが挙げられる。酸無水物系硬化剤の配合量は、上記エポキシ樹脂の1当量に対して、0.5～1.3当量の範囲に設定することが好ましい。

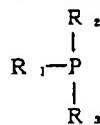
【0015】上記(C)成分のアルコールとしては、一
50 値あるいは二価以上の多価アルコールでも良く特に限定

しない。例えば、一価アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フェノール、ベンジルアルコールおよびアリルアルコールなど、二価アルコールとしては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヒドロキノン、カテコールおよびレギルシンなどが、三価以上の多価アルコールとしてはグリセリン、ピロガロール、ベンチットおよびヘキシットなどが挙げられる。特に、多価アルコール、例えばグリセリンが好ましい。

【0016】上記アルコールの分子量の範囲は32~200が好適である。また、アルコールの添加量はエポキシ樹脂、酸無水物系硬化剤および硬化触媒の総量に対して、0.1~10重量%が好ましく、特に0.5~5重量%が好ましい。

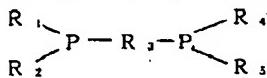
【0017】(D)成分の硬化触媒としては、三級アミン、四級アンモニウム塩、イミダゾール化合物、ホウ素化合物およびリン系化合物等が挙げられる。

【0018】具体的には、三級アミンとしては、トリエタノールアミン、テトラメチルヘキサジアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルアニリン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、2,4,6-トристリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N'-ジメチルビペラジン、ビリジン、ピコリン、1,8-ジ*



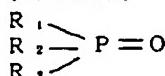
(但し、式中R₁、R₂およびR₃はそれぞれ独立に炭素数1~16の1価の炭化水素基を表す。)

具体的にはトリエチルホスフィン、トリ-n-ブロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリ-n-ヘキシルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン※



(但し、式中R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれ独立に炭素数1~16の1価の炭化水素基を表す。)

具体的には、ビスジフェニルホスフィノエタン、ビスジフェニルホスフィノブタンあるいはトリス(3-ヒドロキシブロピル)ホスフィンなどのヒドロキシアルキルホスフィンなどが挙げられる。★



(但し、式中R₁、R₂およびR₃はそれぞれ独立に炭素数1~16の1価の炭化水素基を表す。)

具体的には、トリエチルホスフィンオキサイド、トリ-n-ブロピルホスフィンオキサイド、トリ-n-ブチル

*アザービシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミンおよび2-(ジメチルアミノ)メチルフェノールなどが挙げられる。

【0019】四級アンモニウム塩としてはドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロライドおよびステアリルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0020】イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールおよび1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールなどが挙げられる。

【0021】ホウ素化合物としては、テトラフェニルボロン塩類、例えば、トリエチレンアミンテトラフェニルボレートおよびN-メチルモルホリンテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

【0022】リン系化合物としては、アルキルホスフィン類、ホスフィンオキサイド類およびホスホニウム塩類などが挙げられる。

【0023】アルキルホスフィン類としては、一般式【化9】で示されるものである。

【化9】

※、トリフェニルホスフィンおよびトリ-p-トリルホスフィン等が挙げられる。あるいは一般式【化10】で示されるものである。

【化10】

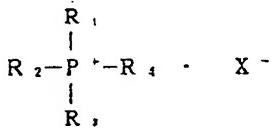
★【0024】ホスフィンオキサイド類としては、一般式【化11】で示されるものである。

【化11】

ホスフィンオキサイド、トリ-n-ヘキシルホスフィンオキサイド、トリ-n-オクチルホスフィンオキサイ

ド、トリフェニルホスフィンオキサイドあるいはトリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキサイドなどのヒドロキシアルキルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

*



(但し、式中 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に炭素数1～16の1価の炭化水素基を、Xはハロゲン原子、ジアルキルホスホジチオエート、サルフェートまたはボレートを表す。)

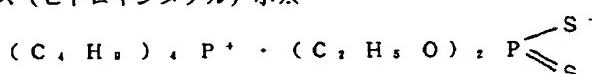
具体的にはテトラエチルエチルホスホニウムプロマイド、トリエチルベンジルホスホニウムクロライド、テトラ-n-ブチルホスホニウムプロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムクロライド、テトラ-n-ブチルホスホニウムヨーダイド、トリ-n-ブチルメチルホスホニウムヨーダイド、トリ-n-ブチルオクチルホスホニウムプロマイド、トリ-n-ブチルヘキサデシルホスホニウムプロマイド、トリ-n-ブチルアリルホスホニウムプロマイド、トリ-n-ブチルベンジルホスホニウムクロライド、テラフェニルホスホニウムプロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウム-o, o-ジエチルホスホロジチオエート、トリ-n-オクチルエチルホスホニウムプロマイド、テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウムサルフェート、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートまたはトリフェニルホスホニウムトリフェニルボレートが挙げられる。

*スホニウムサルフェート、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、テラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートまたはトリフェニルホスホニウムトリフェニルボレートが挙げられる。

【0026】その他のリン系硬化触媒としては、ビスジフェニルホスフィノフェロセン、トリ-n-ブチルホスホニウムサルファイドが挙げられる。

【0027】リン系硬化触媒として、好ましくは、上記20 ホスホニウム塩類が良く、特にテトラ-n-ブチルホスホニウム-o, o-ジエチルホスホロジチオエート【化13】が好ましい。

【化13】



【0028】また、上記硬化触媒の配合量は、酸無水物系硬化剤100重量部に対して、0.2～10重量部が好ましく、さらに好ましくは、0.5～4重量部である。

【0029】なお、本発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、一般的に(A)～(D)成分を、常法により同時配合で作製されるが、上記(A)～(D)成分以外に必要に応じて染料、変成剤、変色防止剤、老化防止剤、離型剤および反応性ないし非反応性の希釈剤など透明性を損なわない範囲で添加剤を適宜配合することができる。

【0030】上記(A)～(D)成分を含むエポキシ樹脂組成物を硬化して、基板にする方法としては注型、トランസファー成形、流延、射出成形、ロール塗工、キャスティングおよび反応射出成形(RIM)など公知の成形方法が挙げられる。

【0031】また液晶表示用透明樹脂基板は、耐熱性が必要であるため、Tgが150°C、好ましくは180°C以上になるよう前記エポキシ樹脂、アルコール、酸無水物系硬化剤および硬化触媒の種類を任意に選択して組成物として、これを硬化することにより得ることができ。この系では、十分な強度を有するため基板の厚みは1mm以下、好ましくは0.5mm未満での使用が可能

となる。それによって、液晶表示素子は薄型化および軽量化される。

【0032】上記液晶表示素子用樹脂基板は、高温放置試験において着色度が少なく、透明で強靭であった。

【0033】なお、本発明において基板の透明性とは以下に定義される値である。分光光度計の測定により、厚さ0.4mmの基板において、600nmの波長の光透過率が60%以上、好ましくは80%以上をいう。

【0034】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子用樹脂基板は、高温硬化でもCO₂の発生がなく、短時間で、無色透明のエポキシ樹脂硬化体を得ることができるので、この硬化体で製品を製造する場合、生産性に非常に優れる。また、本発明により得られた透明エポキシ樹脂基板は常法により透明導電膜を形成して電極基板とするのが一般的であるが、この電極基板より作製した液晶表示素子は、従来のガラス基板の場合と同等の画質が得られ、ガラス基板の液晶表示素子に比較して、約60%の軽量化ができるとともに耐衝撃性に優れている。なお、本発明で用いたエポキシ樹脂組成物は前記の如く液晶表示素子用樹脂基板のほか、光学用コーティング剤、光学用接着剤、一般接着剤および光半導体素子封止材などに利用すること

ともできる。

【0035】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。

実施例1～3および比較例

〔表1〕に示した配合の組成物を型に注型し、190°Cで30分間、熱硬化を行い、厚み0.4mmの液晶表示素子用透明樹脂基板を得た。実施例1～3の組成物はアルコールを含有しているため、硬化時にCO₂の発生がなく、気泡を含まない外観がきれいな基板が得られた*

*が、比較例ではCO₂の発泡が生じ、基板は多くの気泡を含み実用性が全くなかった。

【0036】また、比較例の組成物を、CO₂の発泡を起こさずに硬化させるためには、120°C以下で硬化させる必要があり、その場合、硬化反応が終了するまで、少なくとも3時間必要であった。

【0037】

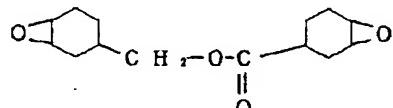
【表1】

〔重量部〕	実施例および比較例			
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
脂環式エポキシ樹脂	100	100	50	100
トリグリシルイソシアネート			50	
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	120	120	120	120
テトラーナ-ブチルホスホニウム-0,0-ジエチルホスホロジチオエート	1	:	1	1
グリセリン	2		2	
エチレングリコール		2		
Tg (°C)	185	175	185	—
光透過率(%) 600nm 厚さ0.4mm	92	92	93	—

実施例1～3の得られた透明樹脂基板は〔表1〕に示したように、Tgが高いため、ITO透明電極膜を蒸着する際にも、基板が熱変形しない。また、実施例1および実施例3は実施例2に比較して、硬化体のガラス転移温度(Tg)が高い。これは、アルコールとしてグリセリンを使用したことによる。

【0038】また実施例中の脂環式エポキシ樹脂としては下記に示す〔化14〕を用いた。

【化14】



なおガラス転移温度(Tg)は、熱機械分析装置(TMA)により昇温速度2°C/minで測定し、光透過率は分光光度計により測定を行った。